

特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

（法第12条、法施行規則第56条）
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 09 FEB 2006

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 TU04-0613W01	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2004/011327	国際出願日 (日.月.年) 30.07.2004	優先日 (日.月.年) 17.10.2003
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. C23C18/40(2006.01)		
出願人 (氏名又は名称) 株式会社日鉱マテリアルズ		

- この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- この報告には次の附属物件も添付されている。
 - ☒ 附属書類は全部で 4 ページである。
 - ☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照）
 - ☐ 第I欄4.及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
 - ☐ 電子媒体は全部で (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。
(実施細則第802号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- ☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎
- ☐ 第II欄 優先権
- ☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- ☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如
- ☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- ☐ 第VI欄 ある種の引用文献
- ☐ 第VII欄 国際出願の不備
- ☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 25.01.2005	国際予備審査報告を作成した日 27.01.2006		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 瀧口 博史	4E	3032
	電話番号 03-3581-1101 内線 3425		

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2005年4月)

第 I 欄 報告の基礎

1. 言語に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。

- ☒ 出願時の言語による国際出願
☐ 出願時の言語から次の目的のための言語である _____ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文
- ☐ 国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))
☐ 国際公開 (PCT規則12.4(a))
☐ 国際予備審査 (PCT規則55.2(a)又は55.3(a))

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に回答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1, 3-6, 9, 10 _____ ページ、出願時に提出されたもの
 第 2, 7, 8 _____ ページ*, 25. 01. 2005 付かで国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ ページ*, _____ 付かで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 2, 3 _____ 項、出願時に提出されたもの
 第 _____ 項*, PCT 19 条の規定に基づき補正されたもの
 第 1, 5 _____ 項*, 25. 01. 2005 付かで国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ 項*, _____ 付かで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 図面

第 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの
 第 _____ ページ/図*, _____ 付かで国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ ページ/図*, _____ 付かで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☒ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 4 _____ 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表 (具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則 70.2(c))

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 第 _____ ページ/図
☐ 配列表 (具体的に記載すること) _____
☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、
それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1-3, 5	有
	請求の範囲	無
進歩性 (IS)	請求の範囲 1-3, 5	有
	請求の範囲	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 1-3, 5	有
	請求の範囲	無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP 60-245783 A

(インターナショナル ビジネス マシーンズ コーポレーション) 1985. 12. 05

文献2: JP 2002-249879 A (株式会社日立製作所) 2002. 09. 06

文献3: JP 3-287779 A (株式会社豊田中央研究所) 1991. 12. 18

請求の範囲 1-3, 5に係る発明は、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

液、また、さらに低温で均一なめっきが可能となる無電解銅めっき液を提供することを目的とする。

5 本発明者らは鋭意検討を行った結果、無電解銅めっき液に添加剤として水溶性窒素含有ポリマーを加え、一方被めっき物の基板にはめっき液浸漬前に触媒金属を付着させた後、めっき液に浸漬させて該触媒金属上に窒素原子を介してポリマーを吸着させ、その結果めっきの析出速度が抑制され、かつ結晶が微細化してウェハーのような鏡面上へのめっきの際の密着性が向上することを見出した。

10 また、さらに無電解銅めっき液に還元剤としてグリオキシル酸とホスフィン酸を同時に使用することにより、初期の触媒金属を介してのめっき反応性が高くなり、その結果、半導体のような鏡面上でより低温で均一なめっきが可能となることを見出した。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

15 (1) 無電解銅めっき液中に水溶性窒素含有ポリマー、及び還元剤としてグリオキシル酸及びホスフィン酸を含むことを特徴とする無電解銅めっき液。

(2) 前記水溶性窒素含有ポリマーが、ポリアクリルアミドまたはポリエチレンイミンであることを特徴とする前記(1)記載の無電解銅めっき液。

20 (3) 前記水溶性窒素含有ポリマーの重量平均分子量(Mw)が100,000以上、かつMw/Mn(Mn:数平均分子量)が10.0以下であることを特徴とする前記(1)または(2)記載の無電解銅めっき液。

25 (4) 前記(1)～(3)のいずれか一項に記載の無電解銅めっき液を用いめっきを行うことを特徴とする無電解銅めっき方法。

発明を実施するための最良の形態

30 無電解銅めっき液は、通常、銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤、

成は、硫酸銅 0.04 mol/L 、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L 、グリオキシル酸 0.1 mol/L 、ホスフィン酸 0.1 mol/L 、2, 2'-ビピリジル 10 mg/L 、ポリアクリルアミド ($M_w 6,000, 000, M_w/M_n = 59.4$) 5 mg/L 、 $\text{pH} 12$ 。

- 5 5 (pH調整剤：水酸化カリウム)である。めっき膜はむらなく均一に成膜され、膜厚は 80 nm であった。また、めっき処理後のめっき膜鏡面部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、劈開断面SEM観察の結果、トレンチ部はボイドなく埋め込まれていた。また、アニール後の断面TEM観察の結果、
- 10 トレンチ部の結晶粒径はトレンチ外部と同様 20 nm 前後で小さかった。

(実施例3)

- 前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを 60°C で60分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L 、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L 、グリオキシル酸 0.1 mol/L 、ホスフィン酸 0.1 mol/L 、2, 2'-ビピリジル 10 mg/L 、ポリエチレンジアミン ($M_w 1,800, M_w/M_n = 2.0$) 100 mg/L 、 $\text{pH} 12.5$ (pH調整剤：水酸化カリウム)である。めっき膜はむらなく均一に成膜され、膜厚は 150 nm であった。また、めっき処理後のめっき膜鏡面部
- 20 のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、劈開断面SEM観察の結果、トレンチ部はボイドなく埋め込まれていた。また、アニール後の断面TEM観察の結果、トレンチ部の結晶粒径はトレンチ外部と同様 20 nm 前後で小さかった。

(参考例1)

- 25 前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを 80°C で30分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.04 mol/L 、エチレンジアミン四酢酸塩 0.4 mol/L 、グリオキシル酸 0.1 mol/L 、2, 2'-ビピリジル 10 mg/L 、ポリアクリルアミド ($M_w 6,000, 000, M_w/M_n = 59.4$) 5 mg/L 、 $\text{pH} 12.5$ (pH調整剤：水酸化カリウ
- 30

ム)である。めっき膜は析出が島状で、未析出部が多く見られた。しかし、析出部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、トレンチ部は析出性が高く、劈開断面SEM観察の結果、ボイドなく埋め込まれていた。また、アニール後の断面TEM観察の結果、トレンチ部の結晶粒径はトレンチ外部と同様20nm前後で小さかった。

(参考例2)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを80℃で30分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、ホルマリン0.1mol/L、2,2'-ビピリジル10mg/L、ポリエチレンジアミン(Mw10,000、Mw/Mn=3.1)50mg/L、pH12.5(pH調整剤：水酸化カリウム)である。めっき膜は析出が島状で、未析出部が多く見られた。しかし、析出部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、トレンチ部は析出性が高く、劈開断面SEM観察の結果、ボイドなく埋め込まれていた。また、アニール後の断面TEM観察の結果、トレンチ部の結晶粒径はトレンチ外部と同様20nm前後で小さかった。

(比較例1)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを60℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、ホスフィン酸0.1mol/L、2,2'-ビピリジル10mg/L、pH12.5(pH調整剤：水酸化カリウム)である。めっき膜はむらなく均一に成膜され、膜厚は50nmであった。しかし、めっき膜の一部には剥離が見られ、めっき処理後のめっき膜鏡面部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、めっき膜は全剥離し、密着性は不良であった。また、劈開断面SEM観察

請求の範囲

1. (補正後) 無電解銅めっき液中に水溶性窒素含有ポリマー、及び
- 5 還元剤としてグリオキシル酸及びホスフィン酸を含むことを特徴とする無電解銅めっき液。
2. 前記水溶性窒素含有ポリマーが、ポリアクリルアミドまたはポリエチレンイミンであることを特徴とする請求項1記載の無電解銅めっき液。
- 10 3. 前記水溶性窒素含有ポリマーの重量平均分子量(Mw)が100,000以上、かつMw/Mn(Mn:数平均分子量)が10.0以下であることを特徴とする請求項1または2記載の無電解銅めっき液。
4. (削除)
5. (補正後) 請求項1～3のいずれか一項に記載の無電解銅めっき
- 15 液を用いめっきを行うことを特徴とする無電解銅めっき方法。